

Durable water repellent and coated articles

Publication number: CN1237991

Publication date: 1999-12-08

Inventor: SUSUMU WADA (JP); KEIKO KUNIMASA (JP);
KATSUHIKO IMOTO (JP)

Applicant: DAIKIN IND LTD (JP)

Classification:

- international: **C09D127/12; C09D127/16; C09D127/12; C09D127/16;**
(IPC1-7): C08L27/12; C09D127/12

- european: C09D127/12; C09D127/16

Application number: CN19971099811 19971118

Priority number(s): JP19960323557 19961118

Also published as:



EP0939105 (A1)

WO9822530 (A1)

EP0939105 (A4)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1237991

Abstract of corresponding document: **EP0939105**

A durable water repellent agent comprising a repellent and a fluorine-containing resin, wherein the repellent comprises at least one member selected from the group consisting of a perfluoroalkyl group-containing substance (I), a fluorine-containing surfactant (II), a fluorine-containing oil (III), a fluorosilicone oil (IV) and a silicone oil (V), the solid content weight ratio between said repellent and said fluorine-containing resin being (repellent):(fluorine-containing resin) = 50:50 to 99:1.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08L 27/12

C09D127/12

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97199811.6

[43]公开日 1999 年 12 月 8 日

[11]公开号 CN 1237991A

[22]申请日 97.11.18 [21]申请号 97199811.6

[30]优先权

[32]96.11.18 [33]JP [31]323557/96

[86]国际申请 PCT/JP97/04178 97.11.18

[87]国际公布 WO98/22530 日 98.5.28

[85]进入国家阶段日 99.5.18

[71]申请人 大金工业株式会社

地址 日本大阪市

[72]发明人 和田进 本多香代子 国政惠子

井本克彦

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 31 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 耐久性斥水剂以及涂布的制品

[57]摘要

一种耐久性斥水剂及其涂布制品,该斥水剂能使混凝土、木材和布之类的多孔基材具有优良的斥水性,能有效地抵御酸雨,可保持混凝土、木材和布的天然质地和独特手感,并能长期保持斥水性。该斥水剂包括排斥剂和含氟树脂,其中的排斥剂包括至少一种组分,该组分选自含全氟烷基的物质(I)、含氟表面活性剂(II)、含氟油(III)、氟硅油(IV)或硅油(V),所述的排斥剂与所述的含氟树脂之间固体的重量含氟比值(排斥剂):(含氟树脂)为 50:50 至 99:1。

ISSN 1000-8427 4

权 利 要 求 书

1.一种耐久性斥水剂,它包括排斥剂和含氟树脂,其特征在于所述的排斥剂包括至少一种组分,该组分选自含全氟烷基的物质(I)、含氟表面活性剂(II)、含氟油
5 (III)、氟硅油(IV)或硅油(V),所述的排斥剂与所述含氟树脂之间固体的重量含量比值(排斥剂):(含氟树脂)为 50:50 至 99:1.

2.如权利要求 1 所述的耐久性斥水剂,其特征在于所述的含氟树脂来自一含水分散体或在溶剂中的溶解物.

3.如权利要求 1 所述的耐久性斥水剂,其特征在于所述含氟树脂包括氟树脂或
10 氟树脂与一些其它树脂的混合物.

4.如权利要求 3 所述的耐久性斥水剂,其特征在于所述的其它树脂是丙烯酸类树脂.

5.如权利要求 3 或 4 所述的耐久性斥水剂,其特征在于所述的氟树脂是氟烯烃与乙烯基单体的共聚物.

15 6.如权利要求 3 或 4 所述的耐久性斥水剂,其特征在于氟树脂是氟烯烃的共聚物.

7.如权利要求 6 所述的耐久性斥水剂,其特征在于所述的氟烯烃共聚物是偏氟乙烯与除偏氟乙烯之外的氟烯烃的共聚物.

8.如权利要求 7 所述的耐久性斥水剂,其特征在于所述的含氟树脂来自含水分
20 散体.

9.如权利要求 8 所述的耐久性斥水剂,其特征在于所述的含氟树脂包括由丙烯酸类树脂的接种聚合获得的氟树脂.

10.一种涂覆的制品,它包括涂覆了如权利要求 1、2、3、4、5、6、7、
8 和 9 中任一权利要求所述的耐久性斥水剂.

25 11.如权利要求 10 所述的涂覆的制品,其特征在于所述制品的表面包括多孔的基材.

12.如权利要求 11 所述的涂覆的制品,其特征在于所述的多孔基材是混凝土.

说明书

耐久性斥水剂以及涂布的制品

5

技术领域

本发明涉及一种能长期保持其效果的耐久的斥水剂。

背景技术

斥水剂组合物能在混凝土、木材、布和其它基材上形成涂层膜，而显示其排斥水的性能，这类组合物对许多领域有用，例如已广泛用于结构材料和建筑材料领域。有机硅和类似化合物一直用作这样的排斥剂，然而，当池水长期保持在基材表面时，它们不能充分显示其斥水性能。另外，它们的耐候性也差。

因此，已经提出使用含氟树脂。例如，日本专利公报昭-62-16141 提出一种包括环氧树脂和/或酚/醇酸树脂等的涂覆组合物，可用作底涂层，以及一种主要为含氟共聚物的涂覆组合物，该共聚物具有供固化反应的反应点，例如羟基丁基乙烯基醚、缩水甘油基乙烯基醚等，可涂覆在底涂层上。然而，尽管这类含氟共聚物对所谓的漆类树脂具有优良的耐久性，但是在 110℃ 和更高温度它很难显示其斥水性。该共聚物的另一个缺点是当其用于涂覆混凝土或木材时，很难保持材料的天然感觉，当其施用到布上时，几乎不能保持布料的独特手感。

混凝土、木材、布等一般都有一定的湿度，对长期使用，涂层应该也能阻止湿气从涂层外面侵入或使湿气不能渗透。要解决这一问题以及与施工相关的问题，日本公开专利公报平-02-52074 公开在一种组分中使用无固化剂的非交联型含氟共聚物的方法。然而，该方法仍不具备保持混凝土或木材的天然感觉或布料的独特手感的能力。

日本公开专利公报平-02-107583 披露了一种用于水泥基的混凝土的涂覆组合物，其中使用了一种包括特定的含氟硅烷化合物的斥水和斥油剂，因此它具有优良的耐候性和耐污性。从长期排斥水的作用角度，这仍不能令人满意。

日本公开专利公报平-05-200353 公开一种方法，根据该方法，一种包括含羟基或羧基的氟烯烃共聚物和特定的硅烷化合物的涂覆组合物可用作适合于水泥基基材的涂覆组合物，但这种方法着重于耐久性，而不注重其斥水性。

国际专利 WO95/18188 公开了一种包括多氟化的含碳链化合物和硅油的涂覆组合物，因此可同时达到排斥水和油以及耐污性。然而，这种组合物不能保持混

凝土或木材的天然感觉，或布料的独特手感。

另一方面，近年来与环境变化相关的酸雨已经成为严重的问题，酸雨对人体的影响、对机动车体的漆膜的腐蚀作用、对建筑物和外墙和窗框以及其它结构的腐蚀作用一直被人们深切关注。然而，目前还没有有效的措施能解决由酸雨引起的问题。

发明概述

从上述领域的现状出发，本发明的目的是提供一种耐久的斥水剂，它能使含湿气的基材，如混凝土、木材、布料等具有优良的斥水性，预计它能有效地抵御酸雨，该斥水剂能保持混凝土、木材和布料的天然感觉和独特手感，并且能长期保持其斥水性，本发明还提供施用了所述的斥水组合物的涂覆制品，特别是混凝土制成的制品。

本发明的耐久性斥水剂包括一种排斥剂和一种含氟树脂，所述的排斥剂包括至少一种组分，它选自含全氟烷基的物质(I)、含氟表面活性剂(II)、含氟油(III)、氟硅油(IV)或硅油(V)，所述的排斥剂和所述的含氟树脂的固体的重量含量比为(排斥剂):(含氟树脂) = 50:50 至 99:1。

发明的详细描述

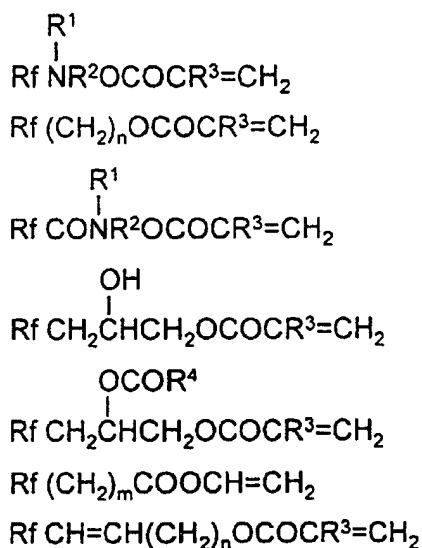
下面将详细描述本发明。

可用于本发明的耐久性排斥组合物的第一组分是排斥剂。所述的排斥剂包括含全氟烷基物质(I)、含氟表面活性剂(II)、含氟油(III)、氟硅油(IV)或硅油(V)、或它们中的两种或多种的混合物。下面将详细描述这些排斥剂组分。

本发明使用的第一排斥剂组分是含全氟烷基物质(I)。所述的含全氟烷基物质(I)是含全氟烷基的聚合物(I-1)，来自含全氟烷基化合物(I-2-1)和异氰酸酯化合物(I-2-3)的反应产物(I-2)和来自含全氟烷基化合物(I-3-1)和含羧酸或磷酸基团作为官能团的化合物(I-3-2)的酯化反应产物(I-3)，或它们中的两种或多种的混合物的一种物质。其中，优选含全氟烷基化合物与含羧酸或磷酸基团作为官能团的化合物的酯化反应产物(I-3)。下面将详细描述这些组分。

用于本发明的含全氟烷基物质(I)的第一个例子是含全氟烷基聚合物(I-1)。作为上述的含全氟烷基聚合物(I-1)的有，含全氟烷基的烯键不饱和单体的均聚物以及所述单体与一种或多种其它单体的共聚物。

所述的含全氟烷基烯键不饱和单体包括由下式表示的化合物：



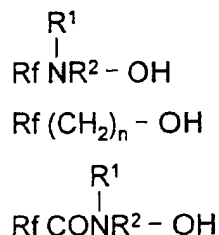
上述式中，Rf 代表其烷基部分有 4-20 个碳原子的全氟烷基，R¹ 代表氢或有 1-10 个碳原子的烷基，R² 代表有 1-10 个碳原子的亚烷基，R³ 代表氢或甲基，R⁴ 代表有 1-17 个碳原子的烷基，n 代表 1-10 的整数，m 代表 0-10 的整数。

作为能与所述的含全氟烷基的烯键不饱和单体共聚的其它单体的有，例如在
 5 其烷基部分有 1-20 个碳原子的(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、N-羟甲基丙烯酰胺、乙烯、氯乙烯、氟乙烯、(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、其烷基部分有 1-20 个碳原子的乙烯基烷基醚、其烷基部分有 1-20 个碳原子的卤化烷基乙烯基醚、其烷基部分有 1-20 个碳原子的乙烯基烷基酮、马来酸酐、丁二烯、异戊二
 10 烯、氯丁二烯；含甲硅烷基的乙烯基单体，如乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和 γ -(甲基丙烯酰氧丙基)三甲氧基硅烷等。

这样的共聚物在有机溶剂或含水介质中的溶液或分散体市场有售。例如，Unidine TG-652 (Daikin Industries 产品)、Unidine TG-664 (Daikin Industries 产
 品)、Unidine TG-410 (Daikin Industries 产品)等。

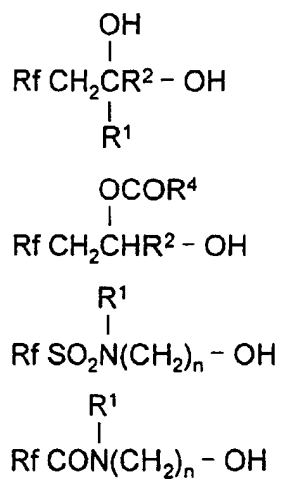
15 用于本发明的含全氟烷基物质(I)的第二例子是含全氟烷基化合物(I-2-1)与异氰酸酯化合物(I-2-3)的反应产物(I-2)。

所述的含全氟烷基化合物(I-2-1)可由下式表示：

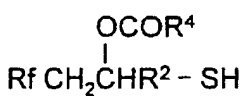
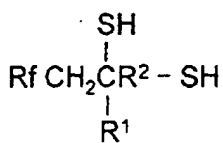
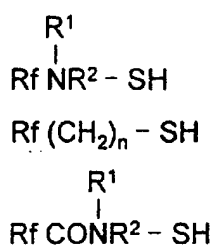


20

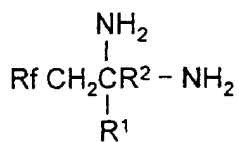
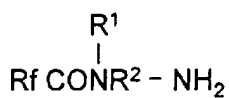
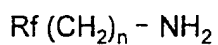
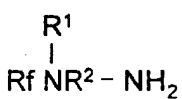
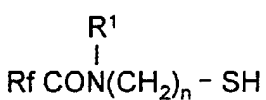
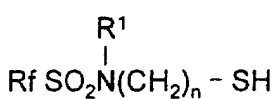
99.05.21



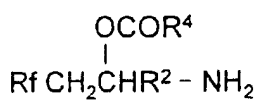
5

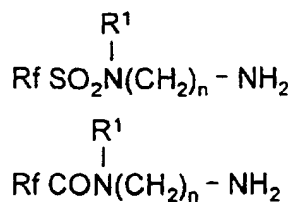


10



15





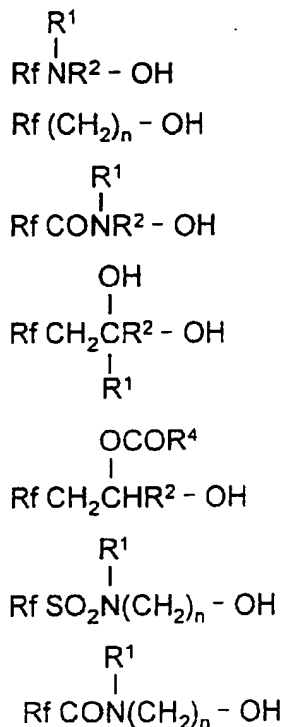
上述式中, Rf 、 R^1 、 R^2 、 R^4 和 n 均按上述定义。

- 5 上述的异氰酸酯化合物(I-2-3)包括含脂族、脂环族或芳族的单异氰酸根基团的化合物; 多异氰酸酯化合物, 如 1,6-己二异氰酸酯、三甲基 1,6-己二异氰酸酯、1,6-己三异氰酸酯、赖氨酸酯三异氰酸酯(lysine ester triisocyanate)、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯等; 它们的改性物, 如三缩二脲改性、异氰脲酸酯改性和三醇改性等。
- 10

作为由所述含全氟烷基化合物和所述异氰酸酯化合物的反应产物(I-2), 还有工业产品, 如 Daiguard RE(Daiwa Chemical Industries 产品)等。

用于本发明的含全氟烷基物质(I)的第三个例子是含全氟烷基化合物(I-3-1)与含羧酸或磷酸基团作为官能团的化合物(I-3-2)的酯化反应产物(I-3)。

- 15 所述的含全氟烷基化合物(I-3-1)可由下式表示:



20

上述式中, Rf 、 R^1 、 R^2 、 R^4 和 n 均按上述定义。

作为由上述含全氟烷基化合物(I-3-1)和上述含羧酸或磷酸基团作为官能团的

化合物(I-3-2)的反应产物(I-3), 还有工业产品, 如 TG101(Daikin Industries 产品)等。

含氟表面活性剂(II)

- 对本发明有用的第二种排斥剂是含氟表面活性剂(II)。所述的含氟表面活性剂是含全氟烷基的表面活性剂或含全氟亚烷基的表面活性剂, 它包括含氟的阴离子表面活性剂、含氟的阳离子表面活性剂、含氟的两性表面活性剂和含氟的非离子表面活性剂。更具体而言, 有 Unidine DS-101(Daikin Industries 产品)、Unidine DS-202(Daikin Industries 产品)、Unidine DS-301(Daikin Industries 产品)、Unidine DS-406(Daikin Industries 产品)等。

10 含氟油(III)

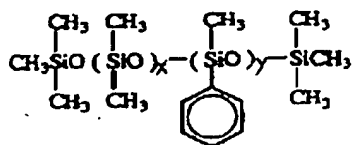
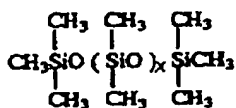
对本发明有用的第三种排斥剂是含氟油(III)。所述的含氟油有全氟聚醚或三氟氯乙烯聚合物、以及其它的特定氟化烃化合物。更具体而言, 有 Demnum S-20(Daikin Industries 产品)、Daifloil #20(Daikin Industries 产品)等。

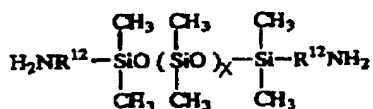
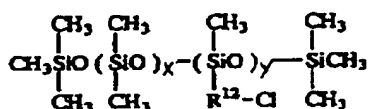
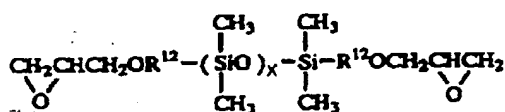
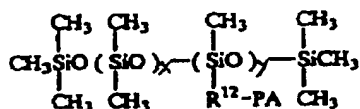
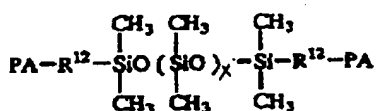
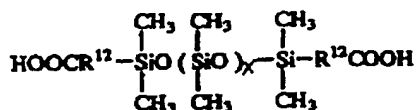
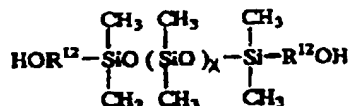
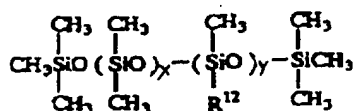
氟硅油(IV)

- 15 对本发明有用的第四种排斥剂是氟硅油(IV)。所述的氟硅油(IV)包括在其侧链或末端有氟烷基的聚硅氧烷。更具体而言, 有 FS-1265(Toray Dow Corning Silicone 产品)、X-22-819(Shin-Etsu Chemical Co. 产品)、FL 100(Shin-Etsu Chemical Co. 产品)等。

硅油(V)

- 20 对本发明有用的第五种排斥剂是一种硅油(V)。所述的硅油(V)有在 25 °C 其粘度不小于 50 厘泊的硅油、或在其侧链或末端有反应基团的硅油。更具体而言, 有二甲基硅油、氯化甲基硅油、甲基苯基硅油、有机基团改性的硅油等。例如, 其中由下式表示的化合物:





在上述式中， R^{12} 代表有 1 个或更多碳原子的亚烷基，PA 代表聚氧化亚烷基 (polyalkylene oxide)， x 和 y 各自代表 1 或更大的整数。

更具体而言，例如有 PRX 413(Toray Dow Corning Silicone 产品)、SF 8417(ditto)、SF 8418(ditto)、BY 16-855B(ditto)、SF 8427(ditto)、SF 8428(ditto)、X-22-161C(Shin Etsu Chemical Co. 产品)、KF- 857(ditto)、KP-385(ditto)、KP-359(ditto)等。

本发明的耐久性斥水剂的第二组分是含氟树脂。所述的含氟树脂可以是含水

分散体形式或溶解于溶剂中的形式。

在形成本发明的耐久性斥水剂时，可以将上述含氟树脂分散在含水介质中制得的含水分散体形式，或将上述含氟树脂溶解于合适的溶剂中制得的树脂溶液形式使用上述含氟树脂。但从没有气味散发和有利于环境考虑，优选含水分散体形式。

后面将详细描述所述的含水分散体和所述的树脂溶液。

上述的含氟树脂由一种氟树脂组成或氟树脂与至少一种其它树脂的混合物组成。所述的其它树脂包括，其中有丙烯酸类树脂、丙烯酰基硅树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、酯类树脂等。但是，从本发明的耐久性斥水剂的稳定性和耐久性考虑，优选丙烯酸类树脂。

正如上面所述，本说明书中所指的“含氟树脂”，在其含义内，当其是氟树脂或是上述的“氟树脂”和至少一种“其它树脂”的混合物时，包括上述的“氟树脂”。本说明书中，所述的“其它树脂”包括丙烯酸类树脂、丙烯酰基硅树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂、酯类树脂等，所述术语较好的仅指丙烯酸类树脂。

后面将详细描述作为其它树脂的所述丙烯酸类树脂。

上述氟树脂大致包括下列四类：

氟树脂(1)包括氟烯烃和乙烯基单体的共聚物；

氟树脂(2)包括氟烯烃共聚物；

氟树脂(3)包括氟烯烃均聚物；

氟树脂(4)可通过所述氟树脂(1)、所述氟树脂(2)或所述氟树脂(3)与丙烯酸类树脂在含水分散体中的接种聚合制得。

正如上面所述，本说明书中使用的术语“氟树脂”指一种或多种氟烯烃与一种或多种乙烯基单体的共聚物、两种或多种氟烯烃的共聚物、或氟烯烃的均聚物。而且，本说明书中，术语“氟树脂”还指由丙烯酸类树脂的接种聚合制得的氟树脂(4)，通过使丙烯酸类单体在“含水分散体”中，在包括所述的氟树脂(1)、所述氟树脂(2)或所述氟树脂(3)的树脂颗粒的存在下在含水介质中形成一种复合树脂获得该丙烯酸类树脂，后面将详细描述该含水分散体。

下面，将描述作为构成本发明的含氟树脂的另一种树脂的丙烯酸类树脂。

对所述的丙烯酸类树脂并没有具体的限制，只要它是其主链由丙烯酸和/或甲基丙烯酸得到的烃链构成的聚合物。它通常包括，其中有丙烯酸类单体的均聚物、丙烯酸类单体和其它有能与之共聚的烯不饱和键的单体的共聚物。

对所述的丙烯酸类单体没有具体的限制，只要它含有丙烯酸和/或甲基丙烯酸

(以下还称作“(甲基)丙烯酸”)部分。因此,它可以是例如丙烯酸、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯。

对所述的(甲基)丙烯酸烷基酯没有具体的限制,它包括如其烷基部分有 1-18 个碳原子的丙烯酸烷基酯和其烷基部分有 1-18 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯。

5 作为其烷基部分有 1-18 个碳原子的丙烯酸烷基酯,其中有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸叔丁基环己酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸十二烷基酯。

10 作为其烷基部分有 1-18 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯,其中有甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸叔丁基环己酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯。

15 上述的丙烯酸类单体可以和多官能单体,例如二甲基丙烯酸乙二醇酯或二甲基丙烯酸丙二醇酯共聚,以达到改善耐溶剂性和耐水性的目的。

作为能与上述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚的具有烯不饱和键的单体,其中有下面(I)和(II)中所述的那些单体。

(I)有活性官能团的单体,例如烯键不饱和的羧酸,如马来酸、衣康酸酐、琥珀酸酐、巴豆酸等;酰胺化合物,如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基甲基丙烯酰胺等;含羟基单体,如丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯等;含环氧单体,如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等;含硅烷醇单体,如 γ -三甲氧基硅烷甲基丙烯酸酯、 γ -三乙氧基硅烷甲基丙烯酸酯等;含醛单体,如丙烯醛等;己内酯改性的羟基丙烯酸酯和己内酯改性的甲基丙烯酸酯。

25

(II)其它的乙烯基化合物,例如, α -烯烃,如乙烯、丙烯、异丁烯等;乙烯基醚,如乙基乙烯基醚(EVE)、环己基乙烯基醚(CHVE)、羟基丁基乙烯基醚(HBVE)、丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、甲基乙烯基醚、聚氧乙烯乙烯基醚等;链烯基化合物,如聚氧乙烯烯丙基醚、乙基烯丙基醚、羟基乙基烯丙基醚、烯丙醇、烯丙基醚等;乙烯基酯,如乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、VEOVA 9 和 VEOVA 10(Shell 产品)等;烯键不饱和羧酸,如衣康酸酐、琥珀酸酐、巴豆酸等;芳族乙烯基化合物,如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、

30

对叔丁基苯乙烯等；丙烯腈等。

作为具有能与上述的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚的有烯不饱和键的单体，可使用在其分子内有亲水点的化合物、低分子量聚合物或低聚物。所述的亲水点指具有亲水基团的点或具有亲水键的点，和包括这些组合的点。所述的亲水基团可以是离子、非离子或两性的，或这些组合。但是，优选非离子或阴离子的亲水基团。还可以使用任何已知的活性乳化剂。

作为所述的具有能与上述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚的烯不饱和键的单体或活性乳化剂，例如有聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚丙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯、聚丙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇烯丙基醚、甲氧基聚乙二醇烯丙基醚、聚乙二醇-聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、聚乙二醇-聚丁二醇单甲基丙烯酸酯、聚氧乙烯烷基烯丙基苯基醚、聚氧乙烯烷基烯丙基苯基醚硫酸盐、苯乙烯磺酸盐、烯丙基烷基磺酸盐、聚乙二醇甲基丙烯酸酯硫酸盐、烷基烯丙基磺基琥珀酸盐、二(聚氧乙烯多环苯基醚)甲基丙烯酸酯硫酸盐、聚氧乙烯烷基苯基醚丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基聚氧化烯硫酸盐、甲基丙烯酰氧基亚烷基硫酸盐、聚氧乙烯乙烯基醚、聚氧乙烯乙烯基酯等。

不具体限制用于制备上述丙烯酸类单体的均聚物或所述的丙烯酸类单体与其它可共聚单体的共聚物以获得本发明的丙烯酸类树脂的方法，但是需要从已知的方法，例如乳液聚合、悬浮聚合和本体聚合中适当选择。根据其应用领域，适当选择聚合后的聚合物的分子量。

进行聚合时，从本领域已知的技术中选择合适的聚合反应器、聚合方式、聚合反应引发剂、阻聚剂、其它的辅助剂、乳液聚合中的乳化助剂、表面活性剂和其它添加剂、以及其它条件。选择时，可以采用目前已知的任何一种条件，只要获得的丙烯酸类树脂是满足要求的。

用于构成本发明的含氟树脂而共混的丙烯酸类树脂量较好的为 0-90 % (重量)，0-80 % (重量) 更好。如果超过该混合量，其耐候性和耐酸雨性差。

不具体限制共混方法，但可以使用通常已知的方法。

现已充分描述作为另一种树脂的丙烯酸类树脂。

下面，针对本发明的含氟树脂描述“含水分散体”。

含水分散体具有一基本结构，即氟树脂颗粒分散在含水介质中。所述的含水分散体包括(A-1)通过丙烯酸类树脂的接种聚合制得的氟树脂的含水分散体和(A-2)不是由丙烯酸类树脂的接种聚合制得的氟树脂的含水分散体。

通过使丙烯酸类单体在含水介质中在氟树脂颗粒存在下形成氟基复合树脂，可获得氟树脂含水分散体(A-1)。

不具体限制所述的含水介质，但其中包括提供有添加剂、溶剂和/或诸如此类的水，这些将在后面详细描述。

- 5 在上述由丙烯酸类树脂的接种聚合得到的氟树脂(A-1)的含水分散体中，构成氟树脂颗粒的氟树脂是氟树脂(2)，它是氟烯烃的共聚物。上述的氟烯烃共聚物可以颗粒形式分散在含水介质中，并且当由上述的丙烯酸类单体形成含氟复合树脂时，可按照接种聚合的方式进行聚合反应。本发明的说明书中，术语“接种聚合”指在存在树脂颗粒的含水介质中与另一种或其它的单体的聚合反应。因此，上述
- 10 的含氟复合树脂指所述的接种聚合反应后的种子聚合物，所述的树脂颗粒指在所述的接种聚合反应中的种子颗粒。

下面描述氟树脂(2)，即氟烯烃共聚物。

- 不具体限制所述的氟烯烃，但其中包括偏氟乙烯(VdF)、四氟乙烯(TFE)、三氟氯乙烯(CTFE)和六氟丙烯(HFP)。不具体限制所述的氟烯烃共聚物，但其中包括
- 15 VdF/TFE 共聚物、CdF/CTFE 共聚物、VdF/HFP 共聚物、TFE/CTFE 共聚物、TFE/HFP 共聚物、CTFE/HFP 共聚物、VdF/TFE/CTFE 共聚物、VdF/TFE/HFP 共聚物、VdF/CTFE/HFP 共聚物、VdF/TFE/CTFE 共聚物、TFE/CTFE/HFP 共聚物、VdF/TFE/CTFE/HFP 共聚物等。

- 所述构成种子颗粒的氟烯烃共聚物较好的是 VdF 基共聚物，它是 VdF 和除了
- 20 VdF 外的其它氟烯烃的共聚物，所述氟烯烃共聚物是含不小于 70 % (摩尔)VdF 的共聚物更好。当 VdF 不小于 70 % (摩尔)时，种子颗粒与来自丙烯酸类单体的聚合物的相容性变好。

- 接种聚合后的氟基复合树脂的平均粒度接近于所述种子颗粒的平均粒度。要使接种聚合反应后的氟基复合树脂的平均粒度为 50-300nm，种子颗粒的粒度优选为 40-290nm。
- 25

构成种子颗粒的共聚物可通过普通的乳液聚合方法获得。例如，在 0.01-1.0 % (重量)(相对于水)有亲水点的含氟活性乳化剂和 0-1.0 % (重量)(相对于水)含氟乳化剂存在下，由含上述氟烯烃的单体混合物的乳液聚合制得。

- 还可以在不大于 1.0 % (重量)，较好的不大于 0.5 % (重量)，更好的不大于 0.2
- 30 % (重量)(下限一般为 0.01%(重量)，相对于水)含氟表面活性剂和 0.001-0.1 % (重量)，较好的为 0.01-0.05 % (重量)(相对于水)非离子型无氟表面活性剂存在下，由含所述氟烯烃的单体混合物的乳液聚合制得。由这种方法获得的含水分散体能稳

定地保持平均粒度不大于 $0.2\mu\text{m}$ 的种子颗粒，浓度可高达 30-50 % (重量)。

作为所述的有亲水点的氟基活性乳化剂，例如有，有通式 $\text{CF}_2=\text{CF}-(\text{CF}_2\text{CFX})_n\text{Y}$ (其中，X 是 F 或 CF_3 ，Y 是 SO_3M 或 COOM (M 是氢原子、胺、铵或碱金属) 和 n 是一个整数)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}(\text{CFX})_n\text{Y}$ (其中，X、Y 和 n 按上面的定义)、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{Y}$ (其中，Y 和 n 按上面的定义) 或 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{Y}$ (其中，Y 和 n 按上面的定义) 表示的结构的那些乳化剂。从水溶性和表面活性来看，n 宜在 0 - 3 的范围内。

更具体而言，优选使用有 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2-\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 结构，其中 n 为 0-2 的那些乳化剂。

10 反应温度为 20-120 $^{\circ}\text{C}$ ，优选 30-70 $^{\circ}\text{C}$ 。当聚合反应温度低于 20 $^{\circ}\text{C}$ 时，制得的胶乳一般稳定性较低。当聚合反应高于 120 $^{\circ}\text{C}$ 时，聚合反应会由于链转移而受阻。聚合反应一般在 1.0-50 千克力/厘米² (表压) 压力下进行 5-100 小时，尽管具体条件还取决于聚合物的种类。

15 作为在种子颗粒的乳液聚合中使用的所述含氟乳化剂，有在其结构中含氟原子的一种化合物或这些化合物的混合物，它们具有表面活性，例如由 $\text{X}(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$ (其中，n 代表 6-20 的整数，X 代表 F 或氢原子) 表示的酸和它们的碱金属盐，铵盐、胺盐或季铵盐；由 $\text{Y}(\text{CH}_2\text{CF}_2)_m\text{COOH}$ (其中，m 代表 6-13 的整数，Y 代表 F 或氯原子) 表示的酸、它们的碱金属盐，如铵盐、胺盐或季铵盐等。更具体而言，有全氟辛酸铵盐、全氟壬酸铵盐等。还可以使用其它已知的含氟表面活性剂。

20 在用于获得种子颗粒的乳液聚合反应中，在含氟表面活性剂存在下，还可以使用少量的非离子型无氟表面活性剂。具体的例子有，聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯、脱水山梨醇烷基酯、聚氧乙烯脱水山梨醇烷基酯、甘油酯及其衍生物等。

25 更具体而言，聚氧乙烯烷基醚包括聚氧乙烯十二烷基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯油基醚 (polyoxyethylene oleyl ether)、聚氧乙烯山萘基醚 (polyoxyethylene behenyl ether) 等，聚氧乙烯烷基苯基醚包括聚氧乙烯壬基苯基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚等，聚氧乙烯烷基酯包括聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单油酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯等，脱水山梨醇烷基酯包括聚氧乙烯脱水山梨醇单月桂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯等，甘油酯包括单肉豆蔻酸甘油酯、单硬脂酸甘油酯、单油酸甘油酯等。

作为它们的衍生物，有聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基苯基-甲醛缩合物、聚氧乙烯烷基醚磷酸盐等。特别优选聚氧乙烯烷基醚和聚氧乙烯烷基酯，其 HLB 值为 10-18，具体是聚氧乙烯月桂基醚(EO: 5-20; EO 值表明氧化亚乙基单元数)和聚乙二醇单硬脂酸酯(EO: 6-10)。

- 5 不具体限制本发明中使用的上述丙烯酸类单体，其中包括在其烷基部分有 1-18 个碳原子的丙烯酸烷基酯、在其烷基部分有 1-18 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯、以及能与它们共聚的有烯不饱和键的单体。

作为所述的其烷基部分有 1-18 个碳原子的丙烯酸烷基酯，例如有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、10 丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸叔丁基环己酯、丙烯酸十八烷基酯和丙烯酸十二烷基酯。

作为所述的其烷基部分有 1-18 个碳原子的甲基丙烯酸烷基酯，例如有甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲15 基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸叔丁基环己酯、甲基丙烯酸十八烷基酯和甲基丙烯酸十二烷基酯。

要达到改善耐溶剂性和耐水性，可使用多官能单体，例如二甲基丙烯酸乙二醇酯或二甲基丙烯酸丙二醇酯进行共聚。

20 作为能与上述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚的有烯不饱和键的单体，其中有在下面(I)和(II)中提到的那些单体。

(I)有活性官能团的单体，例如烯键不饱和羧酸，如马来酸、衣康酸酐、琥珀酸酐、巴豆酸等；酰胺化合物，如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基甲基丙烯酰胺等；含羟基单体，如丙烯酸羟乙酯、25 甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯等；含环氧单体，如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等；含硅烷醇单体，如 γ -三甲氧基硅烷甲基丙烯酸酯、 γ -三乙氧基硅烷甲基丙烯酸酯等；含醛单体，如丙烯醛等；己内酯改性的羟基丙烯酸酯和己内酯改性的甲基丙烯酸酯。

(II)其它的乙烯基化合物，例如， α -烯烃，如乙烯、丙烯、异丁烯等；乙烯基醚，如乙基乙烯基醚(EVE)、环己基乙烯基醚(CHVE)、羟基丁基乙烯基醚(HBVE)、30 丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、甲基乙烯基醚、聚氧乙烯乙烯基醚等；链烯基化合物，如聚氧乙烯烯丙基醚、乙基烯丙基醚、羟基乙基烯丙基醚、烯丙醇、烯

丙基醚等；乙烯基酯，如乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、VEOVA 9 和 VEOVA 10(Shell 产品)等；烯键不饱和羧酸，如衣康酸酐、琥珀酸酐、巴豆酸等；芳族乙烯基化合物，如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯等；丙烯腈等。

5 作为具有能与上述的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚的有烯不饱和键的单体，可使用在其分子内有亲水点的化合物、低分子量聚合物或低聚物。亲水点指具有亲水基团的点或具有亲水键的点，或包括这些组合的点。所述的亲水基团可以是离子、非离子或两性的，或这些组合。但是，优选非离子或阴离子的亲水基团。还可以使用任何已知的活性乳化剂作为所述的单体。

10 作为所述的具有能与上述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚的烯不饱和键的单体或活性乳化剂，例如有聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚丙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯、聚丙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇烯丙基醚、甲氧基聚乙二醇烯丙基醚、聚乙二醇-聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、聚乙二醇-聚丁二醇单甲基丙烯酸酯、聚氧乙烯烷基烯丙基苯基醚、聚氧乙烯烷基烯丙基苯基醚硫酸盐、苯乙烯磺酸盐、烯丙基烷基磺酸盐、聚乙二醇甲基丙烯酸酯硫酸盐、烷基烯丙基磺基琥珀酸盐、二(聚氧乙烯多环苯基醚)甲基丙烯酸酯硫酸酯盐、聚氧乙烯烷基苯基醚丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基聚氧化烯硫酸盐、甲基丙烯酰氧基亚烷基硫酸盐、聚氧乙烯乙烯基醚、聚氧乙烯乙烯基酯等。

20 本发明中，使上述丙烯酸类单体在氟树脂颗粒存在下进行接种聚合时，氟树脂首先被所述的丙烯酸类单体溶胀，此时形成所述丙烯酸类单体均匀溶解在其中的含水分散体。然后，加入聚合反应引发剂时，所述丙烯酸类单体聚合，相容的颗粒的分子链缠结在一起。在所述的丙烯酸类单体为多官能的情况下，可形成互穿网络(IPN)结构。作为这种多官能丙烯酸类单体的有，单乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸二甘醇酯等。

所述丙烯酸类单体的接种聚合可通过已知方法进行，例如，包括将全部丙烯酸类单体同时加入有氟树脂颗粒存在的反应体系的方法，包括加入部分丙烯酸类单体使之反应，然后再连续或分批加入其余部分的方法，或包括连续加入全部丙烯酸类单体的方法。对上述接种聚合反应的条件与普通的乳液聚合相同，例如，
30 在有氟树脂颗粒的含水介质中，加入表面活性剂、聚合反应引发剂或链转移剂，如果需要还可加入螯合剂、pH 调节剂和溶剂等，在 10-90℃ 下反应 0.5-6 小时进行聚合。

适用的表面活性剂有阴离子表面活性剂或非离子型表面活性剂，或阴离子表面活性剂与非离子型表面活性剂的组合。有些情况下还可以使用两性表面活性剂。

阴离子表面活性剂，例如有烃基阴离子表面活性剂，如高级醇硫酸酯、烷基磺酸钠、烷基苯磺酸钠、琥珀酸二烷基酯磺酸钠盐和烷基二苯基醚二磺酸钠盐，以及含氟阴离子表面活性剂，如氟烷基羧酸盐、氟烷基磺酸盐以及氟烷基硫酸酯。

非离子型表面活性剂，例如有聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯烷基苯基酯、脱水山梨醇烷基酯、甘油酯及其衍生物。

两性表面活性剂，例如有月桂基甜菜碱(laurylbetaine)等。

还可以使用能与丙烯酸类单体共聚的活性乳化剂作为上述的表面活性剂。而且这样的活性乳化剂可以和上述乳化剂组合使用。

表面活性剂的用量一般为每 100 重量份丙烯酸类单体 0.05-5.0 重量份表面活性剂。

不具体限制在上述接种聚合反应中使用的聚合反应引发剂，只要它在 20-90 °C 之间在水性介质中能产生有利于自由基反应的自由基。有些情况下，这种引发剂还可能和还原剂组合使用。因此，可提到的有一般可溶于水的聚合反应引发剂，例如过硫酸盐和过氧化氢，以及还原剂，如焦亚硫酸氢钠(pyrobisulfite)、亚硫酸氢钠、L-抗坏血酸钠、雕白粉等，油溶性聚合反应引发剂，如过二碳酸二异丙酯(IPP)、过氧化苯甲酰、二丁基过氧化物(dibutyl peroxide)、偶氮二异丁腈(AIBN)等。

上述聚合反应引发剂的用量一般为每 100 重量份丙烯酸类单体 0.05-2.0 重量份引发剂。

在上面的接种聚合反应中使用的链转移剂，例如有卤化烃，如氯仿和四氯化碳；硫醇，如正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇和正辛基硫醇。上述的链转移的用量一般为每 100 重量份丙烯酸类单体 0-5.0 重量份链转移剂。

在上面的接种聚合反应中使用的溶剂的用量要做到无损于可加工性、防止事故和安全性、有利于环境和生产安全性，例如不大于 20 % (重量)，溶剂的例子有甲基乙基酮、丙酮、三氯三氟乙烷、甲基异丁基酮、环己酮、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、二噁烷、丁基卡必醇乙酸酯、thexanol、乙酸乙酯、乙酸丁酯等。

某些情况下，加入溶剂可改善用丙烯酸类单体溶胀氟树脂颗粒的性能。

本发明中，在含水介质中的氟树脂颗粒的粒度为 50-300nm 为佳，50-200nm 更好。

当粒度小于 50nm 时，在不小于 30 % 的实用浓度范围，氟树脂的含水分散体的粘度显著提高，使涂料生产操作困难。当所述粒度大于 300nm 时，制得的含水分散体的沉淀稳定性差，即使树脂的组成相同，粒度的提高将会导致含水分散体的最低成膜温度。

除了上面详细描述中含水分散体(A-1)外，本发明的含水分散体还包括含水分散体(A-2)。所述的含水分散体(A-2)是没有丙烯酸类树脂接种聚合制得的含水分散体。

10 所述的含水分散体(A-2)具有的基本结构可以使氟树脂颗粒分散在含水介质中。构成所述的氟树脂颗粒的氟树脂是包括氟烯烃共聚物的氟树脂(2)或包括氟烯烃与乙烯基单体的共聚物的氟树脂(1)。所述的包括氟烯烃共聚物的氟树脂(2)与前面所述的含水分散体(A-1)中的相同。

较好的包括氟烯烃与乙烯基单体共聚物的氟树脂(1)如下。

15 构成所述的氟树脂(1)的氟烯烃有，约有 2-4 个碳原子的氟烯烃，如氟乙烯(VF)、偏氟乙烯(VdF)、四氟乙烯(TFE)、三氟氯乙烯(CTFE)、六氟丙烯(HFP)、三氟乙烯(TrFE)等。

20 所述的乙烯基单体有，烯烃，如乙烯、丙烯、异丁烯等；乙烯基醚，如乙基乙烯基醚(EVE)、环己基乙烯基醚(CHVE)、羟基丁基乙烯基醚(HBVE)、丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、甲基乙烯基醚、聚氧乙烯乙烯基醚等；链烯基化合物，如聚氧乙烯烯丙基醚、乙基烯丙基醚、羟基乙基烯丙基醚、烯丙醇、烯丙基醚等；乙烯基酯，如乙酸乙烯酯、乳酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、VEOVA 9(Shell 产品)、VEOVA 10(Shell 产品)等；以及烯键不饱和羧酸，如衣康酸酐、琥珀酸酐、巴豆酸等。

25 包括氟烯烃与乙烯基单体(如上面所述的)共聚物的所述氟树脂(1)有 CTFE/乙烯基醚共聚物、CTFE/乙烯基酯共聚物、TFE/乙烯基醚共聚物、TFE/乙烯基酯共聚物、TFE/乙烯共聚物、TFE/丙烯共聚物、CTFE/乙烯共聚物、CTFE/丙烯共聚物、CTFE/乙烯/乙烯基醚共聚物、CTFE/乙烯/乙烯基酯共聚物、以及这些共聚物用少量共聚单体改性的衍生物。

30 制备上述含水分散体(A-2)的方法有，例如包括通过在溶剂中的聚合制备构成氟树脂颗粒的氟树脂，然后在乳化剂存在下将所述的树脂分散在水中，随后蒸馏除去溶剂的相转化方法，和包括在含水介质中进行构成氟树脂颗粒的氟树脂的乳

液聚合的方法。为了减少溶剂和简化方法，优选包括在含水介质中的乳液聚合的方法。

- 按照与普通的乳液聚合相同的方式进行所述的乳液聚合，例如在一个密闭容器中，使氟烯烃与单体(如能与氟烯烃共聚的单体)在有表面活性剂、聚合反应引发剂和链转移剂，如果需要还有螯合剂、pH 调节剂和溶剂存在的含水介质中，
5 例如在 10-90 °C 反应 0.5-40 小时。

作用的表面活性剂的有阴离子表面活性剂或非离子型表面活性剂，或阴离子表面活性剂与非离子型表面活性剂的组合。有些情况下还可以使用两性表面活性剂。

- 10 阴离子表面活性剂，例如有烃基的阴离子表面活性剂，如高级醇硫酸酯、烷基磺酸钠、烷基苯磺酸钠、琥珀酸二烷基酯磺酸钠盐和烷基二苯基醚二磺酸钠盐，以及含氟阴离子表面活性剂，如氟烷基羧酸盐、氟烷基磺酸盐以及氟烷基硫酸酯。

- 15 非离子表面活性剂，例如有聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯烷基酯、聚氧乙烯烷基苯基酯、脱水山梨醇烷基酯、甘油酯及其衍生物。

两性表面活性剂，例如有月桂基甜菜碱等。

还可以使用活性乳化剂作为上述的表面活性剂，而且这样的活性乳化剂可以和上述乳化剂组合使用。

- 不具体限制在上述乳液聚合反应中使用的聚合反应引发剂，只要它在 10-90 °C
20 间在含水介质中能产生有利于自由基反应的自由基。有些情况下，这种引发剂还可能和还原剂组合使用。因此，可提到的有，一般可溶于水的聚合反应引发剂，例如过硫酸盐和过氧化氢，还原剂，如焦亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钠、L-抗坏血酸钠、雕白粉等，油溶性聚合反应引发剂，如过二碳酸二异丙酯(IPP)、过氧化苯甲酰、二丁基过氧化物、偶氮二异丁腈(AIBN)等。

- 25 在上面的乳液聚合反应中使用的链转移剂，例如有卤化烃，如氯仿和四氯化碳；硫醇，如正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇和正辛基硫醇。

- 在上面的乳液聚合反应中使用的溶剂的用量要做到无损于可加工性、防止事故和安全性、有利于环境和生产安全性，例如不大于 20 % (重量)，溶剂的例子有甲基乙基酮、丙酮、三氯三氟乙烷、甲基异丁基酮、环己酮、甲醇、乙醇、丙醇、
30 丁醇、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、二噁烷、丁基卡必醇乙酸酯、thexanol、乙酸乙酯、乙酸丁酯等。

现已充分描述本发明中涉及的“含水分散体”。

应注意本发明的氟树脂可以是氟树脂和一些其它树脂的混合物，因此，当上面说明的“含水分散体”用作本发明的含氟树脂的一种形式时，任何含水分散体不仅本质上是含水分散体，而且是和一些其它树脂，较好的是丙烯酸类树脂的混合物，这样的含水分散体构成本发明的含氟树脂的一种形式。

5 下面将描述本发明的含氟树脂的另一种形式，即“树脂溶液”。

所述的树脂溶液是本发明的氟树脂在有机溶剂中的溶液，并且所述的氟树脂是一种可溶于有机溶剂的氟树脂。

10 所述的可溶于有机溶剂的氟树脂是一种可溶于有机溶剂的聚合物，选自前面所述的包括氟烯烃与乙烯基单体共聚物的氟树脂(1)、为氟烯烃共聚物的氟树脂(2)或包括氟烯烃均聚物的氟树脂(3)。

所述的可溶于有机溶剂的氟树脂的优选例子有，如氟烯烃共聚物。氟烯烃有三类，即 VdF、TFE 和 CTFE。所述的氟烯烃共聚物包括，其中有 VdF/TFE 共聚物、VdF/CTFE 共聚物、TFE/CTFE 共聚物和 VdF/TFE/CTFE 共聚物。

15 除了上述那些树脂，可作为上述可溶于有机溶剂的氟树脂的有氟烯烃均聚物、上述之外的氟烯烃共聚物、氟烯烃与一些其它单体的共聚物等。这些包括但不限于具体限于，例如 VdF 均聚物、TrFE 均聚物、TFE 均聚物、CTFE 均聚物、HFP 均聚物、VdF/TrFE 共聚物、VdF/VF 共聚物、VdF/HFP 共聚物、TFE/TrFE 共聚物、TFE/VF 共聚物、TFE/HFP 共聚物、CTFE/TrFE 共聚物、CTFE/VF 共聚物、CTFE/HFP 共聚物、VdF/TFE/TrFE 共聚物、VdF/TFE/VF 共聚物、
20 VdF/TFE/HFP 共聚物、VdF/CTFE/TrFE 共聚物、VdF/CTFE/VF 共聚物、VdF/CTFE/HFP 共聚物、TFE/CTFE/TrFE 共聚物、TFE/CTFE/VF 共聚物、TFE/CTFE/HFP 共聚物等。

其中，优选以 VdF 作为主要单体的 VdF 基共聚物，即 VdF 与另一种单体或其它多种单体的共聚物。为了提高在有机溶剂中的溶解度，更优选含 50-90 % (摩尔)VdF、5-30 % (摩尔)TFE 和 5-30 % (摩尔)CTFE 的那些共聚物以及含 50-90 % (摩尔)VdF、5-30 % (摩尔)TFE 和 5-30 % (摩尔)HFP 的那些共聚物。
25

上面的可溶于有机溶剂的氟树脂可通过常规的聚合方法聚合如上面所述的单体制得。聚合方法有，例如，在描述通过丙烯酸类树脂接种聚合制得的氟树脂的含水分散体部分，针对构成种子颗粒的氟树脂的聚合所详细描述的那些方法。

30 不具体限制所述的有机溶剂，但是从溶解度考虑，特别优选沸点约为 60-250 °C 的酮类或酯类。其中的例子有，丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲基溶纤剂乙酸酯等。这些溶剂可以单独使用，或两种

或多种组合使用。除了这些溶剂外，四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)等也可用作所述的有机溶剂。而且在其中可以加入芳族有机化合物，如甲苯和二甲苯，或醇类。这些有机溶剂有利于溶解上述可溶于有机溶剂的含氟树脂，得到在较宽浓度范围(从低至高)的组合物，使耐久性斥水剂获得优良的耐久性。

5 现在已经充分描述了本发明的“树脂溶液”。

应注意本发明的氟树脂是氟树脂和一些其它树脂的混合物，因此，当上面说明的“树脂溶液”用作本发明的含氟树脂的一种形式时，任何树脂溶液不仅是所述的树脂溶液，而且是和其它树脂，较好的是丙烯酸类树脂的混合物，这样的树脂溶液构成本发明的含氟树脂的一种形式。

10 前面已经一般描述了本发明的氟树脂，现补充说明在构成本发明的含氟树脂的那些氟树脂中，包括氟烯烃与乙烯基单体的共聚物的氟树脂(1)。

作为本发明氟树脂中包括氟烯烃与乙烯基单体的共聚物的氟树脂(1)，更好的是包括氟烯烃与一种特定的乙烯基单体共聚物的氟树脂(1a)。

与特定的乙烯基单体构成所述共聚物的氟烯烃可由下面通式表示：

15 $\text{CF}_2=\text{CFX}$

(其中，X代表氢原子、氟原子、氯原子或三氟甲基)，这样的氟烯烃的较好例子是TFE、CTFE、TrFE和HFP。但是优选TFE，因为它可以使本发明的耐久性斥水剂为无氯的，形成高度耐久性和韧性膜，并增加了氟含量，因此而提高斥水性。

20 与所述氟烯烃共聚的特定的乙烯基单体有三类，即(i) β -甲基- β -烷基取代的 α -烯烃，(ii)含乙烯基醚和(iii)含乙烯基酯。(i)、(ii)和(iii)中的一种在与上述氟烯烃共聚时形成上述的氟树脂(3)。而且，还可以使用上述种类中的两种或多种，这些情况下，优选含羧基的乙烯基单体或含固化反应点，如羟基、环氧、甲硅烷基或此类基团的乙烯基单体。在没有羧基或固化反应点的情况，除了上述乙烯基单体
25 外，优选以含羧基乙烯基单体或有羟基、环氧、甲硅烷基或此类固化反应点基团的乙烯基单体作为特定的能与上述的氟烯烃共聚的乙烯基单体。

上述 β -甲基- β -烷基取代的 α -烯烃(i)可由下面通式表示：

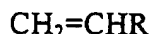


(其中 R^0 代表有1-8个碳原子的烷基)，不具体限制上述 β -甲基- β -烷基取代的 α -
30 烯，其中包括异丁烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-1-戊烯和2-甲基-1-己烯。但优选其中的异丁烯。

在上述氟烯烃与所述特定的乙烯基单体的共聚物中，上述 β -甲基- β -烷基取代

的 α -烯烃(i)的比例较好的为 5-45 % (重量)。当其小于 5 % (重量)时, 本发明的耐久性斥水剂的耐候性差。当其大于 45 % (重量)时, 很难制备所述的共聚物。

上述含乙烯基醚(ii)是由下面通式表示的烷基乙烯基醚或烷基烯丙基醚:

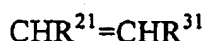


- 5 (其中, R 代表 OR^{11} 或 $\text{CH}_2\text{OR}^{11}$ (其中, R^{11} 代表有 1-8 个碳原子的烷基)), 当它含有羟基并且是羟基烷基乙烯基醚或羟基烷基烯丙基醚时(这种情况下, R^{11} 是含羟基的烷基), 所述的羟基较好地起与后面将提到的固化剂的反应点的作用。

- 不具体限制上述的含乙烯基醚(ii), 例如有, 乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、己基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、2-羟基乙基乙烯基醚、3-羟基丙基乙烯基醚、
10 2-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基-2-甲基丙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、4-羟基-2-甲基丁基乙烯基醚、5-羟基戊基乙烯基醚、6-羟基己基乙烯基醚、2-羟基乙基烯丙基醚、4-羟基丁基烯丙基醚、甘油单烯丙基醚等。

- 在上述氟烯烃与特定乙烯基单体的共聚物中, 上面的含乙烯基醚(ii)的含量较好的为 1-45 % (重量)。当其小于 1 % (重量)时, 本发明的耐久性斥水剂固化性差。
15 当其大于 45 % (重量)时, 会发生胶凝, 导致差的储存稳定性, 并且制得的涂层膜为脆性。优选的含量范围为 1-30 % (重量), 5-15 % (重量)更好。

上述含乙烯基酯(iii)可由下面通式表示:



- (其中, R^{21} 代表氢原子或 COOR^{41} , R^{31} 代表 COOR^{41} 或 OCOR^{41} , R^{41} 代表有 1-10
20 个碳原子的烷基、3-10 个碳原子的环烷基、1-10 个碳原子的氟烷基或任选被有 1-8 个碳原子的烷基取代的苯基。当 R^{31} 是 OCOR^{41} 时, R^{31} 是氢原子)。更具体而言, 有下式的羧酸乙烯酯:



和下式的马来酸二酯或富马酸二酯:

- 25 $(\text{R}^{41}\text{OOC})\text{CH}=\text{CH}(\text{COOR}^{41})$

- 不具体限制上述的羧酸乙烯酯, 其中包括乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯(vinyl versatate)、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、对-叔丁基苯甲酸乙烯酯、水杨酸乙烯酯、环己烷羧酸乙烯酯、六氟丙酸乙烯酯、三氯乙酸乙烯酯等。不具体限制
30 上述的马来酸二酯或富马酸二酯, 其中包括马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丙酯、马来酸二丁酯、马来酸二苯酯、马来酸二苄酯、马来酸二(三苯甲基)酯、马来酸二(三氟甲)酯、马来酸二(三氟乙)酯、马来酸二(六氟丙)酯、富马酸二

甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二丙酯、富马酸二丁酯、富马酸二苯酯、富马酸二苄酯、富马酸二(三苯甲基)酯、富马酸二(三氟甲)酯、富马酸二(三氟乙)酯、富马酸二(六氟丙)酯等。

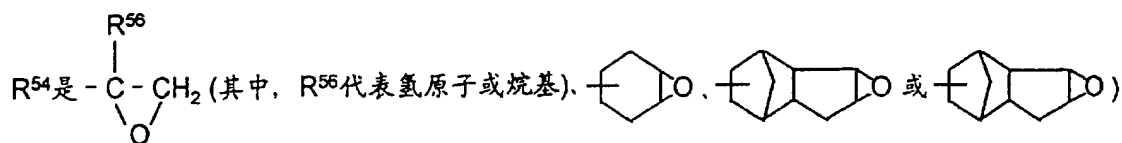
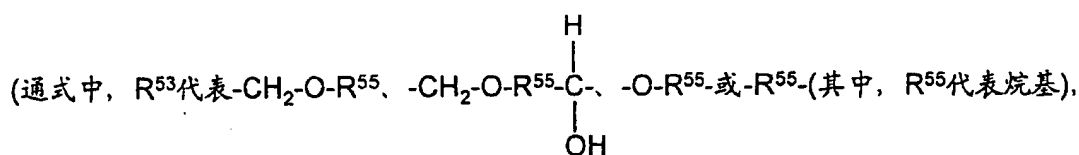
5 氟烯烃与上述特定乙烯基单体的共聚物中, 上述的含乙烯基酯(iii)的含量较好的为 1-45 % (重量)。当其小于 1 % (重量)时, 溶解性和相容性差, 并且玻璃转化温度低。如果大于 45 % (重量), 会引起耐候性劣化。所述含量较好的为 5-40 % (重量), 最好是 10-30 % (重量)。

10 上面提到的含羧基乙烯基单体作为除(i)、(ii)或(iii)之外的特定乙烯基单体, 改善了本发明的含氟树脂的分散性和固化反应活性, 以及本发明的耐久性斥水剂与基材的附着力。作为含羧基乙烯基单体, 例如有来自巴豆酸、马来酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、乙酸乙烯酯等的单体。在总的乙烯基单体中所述含羧基乙烯基单体的含量较好的为 0.01-10 % (摩尔)。如果太低, 与固化剂的相容较低, 但是如果太高, 耐水性降低。

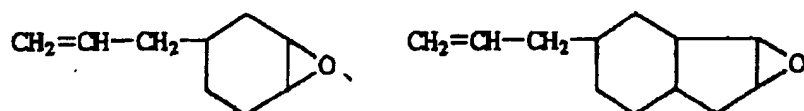
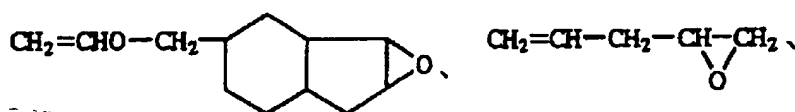
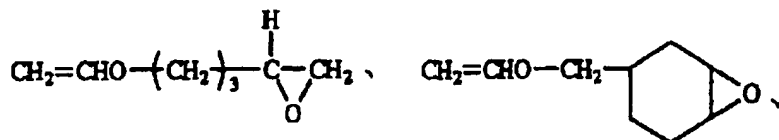
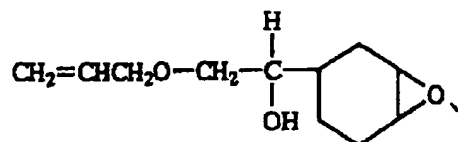
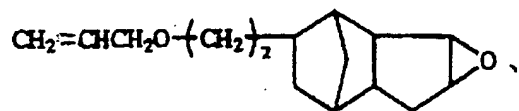
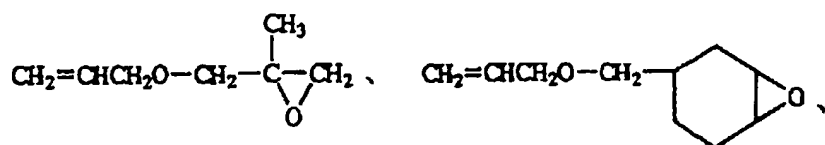
15 上面已经提到有固化反应点的乙烯基单体可作为除(i)、(ii)或(iii)之外的特定乙烯基单体, 它们包括所述的固化反应点为羟基、环氧基或甲硅烷基的那些乙烯基单体。固化反应点为羟基的乙烯基单体有羟基烷基乙烯基醚、羟基烷基乙烯基酯等, 例如针对(ii)所述的那些单体。

20 作为有另一种固化反应点的乙烯基单体, 例如在日本公开专利公报平-02-232250 和平-02-232251 中所述的含环氧的乙烯基单体、日本专利公报昭-61-141713 中所述的含甲硅烷基的那些乙烯基单体。

作为所述的含环氧乙烯基单体, 例如有, 由下面通式表示的环氧乙烯基化合物或环氧乙烯基醚:



这些的典型例子如下:



- 上述含甲硅烷基乙烯基单体的典型例子有，乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基)硅烷、三甲氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、三乙氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、三甲氧基甲硅烷基丁基乙烯基醚、三甲氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、三甲氧基甲硅烷基丙基乙烯基醚、三乙氧基甲硅烷基丙基乙烯基醚、乙烯基三异丙烯氧基硅烷 Vinyltriisopropenyloxysilane、乙烯基甲基二异丙烯氧基硅烷、三异丙烯氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、三异丙烯氧基甲硅烷基丙基乙烯基醚、三异丙烯氧基甲硅烷基丁基乙烯基醚、乙烯基三(二甲基氧化胺基)硅烷 (vinyltris(dimethylaminoxy)silane)、乙烯基三(甲基乙基氧化胺基)硅烷、乙烯基甲基二(二甲基氧化亚胺基)硅烷、乙烯基二甲基(二甲基氧化亚胺基)硅烷、三(二甲

- 基氧化亚胺基)甲硅烷基乙基乙烯基醚、甲基二(二甲基氧化亚胺基)甲硅烷基乙基乙烯基醚、三(二甲基氧化亚胺基)甲硅烷基丁基乙烯基醚、 γ -(甲基)丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧甲基二甲氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧丙基三异丙氧基硅烷、 γ -(甲基)丙烯酰氧丙基三(二甲基氧化亚胺基)硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷等。

总的乙烯基单体中所述的有固化反应点的乙烯基单体的含量没有具体的限制,但是较好的为5-15%(摩尔)。如果太低,其固化性不足。如果太高,会发生胶凝,并且会降低储存稳定性。

- 氟烯烃与上述特定乙烯基单体的共聚物可通过常规的聚合方法聚合所述单体制得。聚合方法例如有,在从丙烯酸类树脂接种聚合制得的氟树脂(A-1)的含水分散体部分,针对构成种子颗粒的氟树脂的聚合所详细描述的那些方法。

现在已经解释了本发明的含氟树脂。总结如下:

- (1)本发明的含氟树脂来自含水分散体或溶剂中的溶解物。
- (2)本发明的含氟树脂包括一种氟树脂或氟树脂与一些其它树脂的混合物。
- (3)构成本发明的含氟树脂的其它树脂最好是丙烯酸类树脂。
- (4)构成本发明的含氟树脂的氟树脂,其中之一是氟烯烃与乙烯基单体的共聚物。这种情况下,所述的含氟树脂也包括一种氟树脂或氟树脂与一些其它树脂(特别是丙烯酸类树脂)的混合物。
- (5)构成本发明含氟树脂的氟树脂,其中之一是氟烯烃共聚物。这种情况下,所述的含氟树脂也包括一种氟树脂或氟树脂与一些其它树脂(特别是丙烯酸类树脂)的混合物。
- (6)上面的情况(5)中,所述的氟烯烃共聚物较好的是偏氟乙烯与除偏氟乙烯之外的氟烯烃的共聚物。这种情况下,所述的含氟树脂也包括一种氟树脂或氟树脂与一些其它树脂(特别是丙烯酸类树脂)的混合物。
- (7)上面的情况(6)中,所述的含氟树脂较好的是含水分散体形式。这种情况下,所述的含氟树脂也包括一种氟树脂或氟树脂与一些其它树脂(特别是丙烯酸类树脂)的混合物。
- (8)上面的情况(7)中,所述的含氟树脂较好的是通过丙烯酸类树脂的接种聚合制得的氟树脂。这种情况下,所述的含氟树脂也包括一种氟树脂或氟树脂与一些其它树脂(特别是丙烯酸类树脂)的混合物。

现在已经充分描述了含氟树脂的组成。本发明的含氟树脂有固化反应点的情况,可按照要求加入能与所述固化反应点反应的固化剂,达到改善由本发明的耐

久性斥水剂形成的涂层膜的耐久性和耐溶剂性。不具体限制所述的固化剂，例如包括异氰酸酯基的固化剂、马来胺基的固化剂等。

因为已经完成了对本发明的耐久性斥水剂的排斥剂和含氟树脂、两种主要组分的描述，下面将描述它们的比例。

5 本发明中，所述排斥剂和所述含氟树脂的比例应使排斥剂：含氟树脂(以固体重量基准计)为 55:50 至 99:1，排斥剂为每 100 份总的固体 50-99 份排斥剂。当其量小于 50 重量份时，不能达到充分的斥水性和木材的天然木质感或布的独特手感。当其量大于 99 重量份时，耐久性差。在 60-97 重量份范围为佳，最好在 70-95 重量份范围。

10 制备本发明的耐久性斥水剂中，除上述组分外可以加入合适的添加剂，不具体限制这类添加剂，例如包括颜料、防腐剂、抗菌剂、防霉剂、阻燃剂、表面改性剂、固化催化剂、粘度调节剂、流平剂、紫外吸收剂、防结皮剂(antiskinning)、分散剂、消泡剂、有机硅化合物以及已知的一般使用的添加剂。不具体限制这些添加剂的加入量，可分别采用常规的加入量。

15 保存时，可加入抗菌剂和/或防霉剂作为上述的添加剂，本发明的耐久性斥水剂可同时起到保存和防霉漆膜的作用。根据添加剂的种类，所述组合物还可施用作防吸水剂、防止泥浆污迹剂等。

将本发明的耐久性斥水剂施用于基材时，可适当地采用普通的涂布方法，例如喷涂、刷涂等。

20 不具体限制本发明的耐久性斥水剂的目标基材，但是较好的包括有一定湿度的那些基材，以及要求经施用斥水组合物而具有高度耐久性那些基材。由于本发明的耐久性斥水剂的斥水效果方面有很好的持久性，所述的组合物适合用于，例如，要求在紫外线辐照环境保持斥水性的使用领域，如施用到用于帐篷、窗帘、卷帘、雨伞等布上；用于长凳、栅栏、墙壁等的木材；以及用于建筑物的混凝土等。然而，本发明的耐久性斥水剂的施用目标不限于上述这些，而且所述的组合物能用于提高许多其它基材的斥水性。

由于本发明的耐久性斥水剂能有效地抵御酸雨，它对很可能用于户外以及暴露于风雨之中的基材也有用。因此，可施用的目标基材有，例如房屋的外墙、建筑物外墙、窗框、机动车体等。

30 本发明还有一方面是通过施用本发明的耐久性斥水剂制得的涂覆制品。由于上述原因，所述的涂覆制品包括许多制品，例如其表面为多孔的制品。有多孔表面的制品有混凝土、木材、布等，优选混凝土。

考虑到这样的事实，即本发明的耐久性斥水剂主要在混凝土结构与外部接触的地方产生极佳的效果，因此还可以用本发明的耐久性斥水剂涂覆所述混凝土结构，例如已经建造的混凝土结构的表面部分。

- 用本发明的耐久性斥水剂涂覆的混凝土显示优良的持久性斥水效果，因此，
- 5 用本发明的耐久性斥水剂涂覆的混凝土在要求这种特性的领域有用。例如，这类领域有用于防洪、冷却水进管、鱼养殖业的水槽、储水槽等这些始终与水接触的部分；用于其耐久性非常重要的核电厂的设备；浴缸和温泉中的水流等与酸性水接触的部件；会粘附胶和其它粘性物质的人行道、停车场、娱乐场所、学校地坪和游泳池和铺路地砖；屋顶构架、屋顶桁条、桥梁、铁路枕木、建筑物地板、建筑物墙壁、建筑物支柱、屋顶结构、石油储罐、活动车库、活动房屋、混凝土瓦片、用于建筑工程的 U 形石块、支撑车体的地面、以及其它成型制品。所述的组合物可用于涂覆这些物体本身或其表面。
- 10

实施发明的最佳方式

- 15 下列实施例进一步详细地描述了本发明。然而这些实施例不构成对本发明范围的限制。

排斥剂

- 使用 Unidine TG-652(Daikin Industries 产品)、Unidine TG-410(Daikin Industries 产品)、Unidine TG-101(Daikin Industries 产品)、乙基三乙氧基硅烷(在表 1 和表 2 中标为“EES”)和 TightSilane(Toyo Ink Manufacturing 产品)。
- 20

含氟树脂

合成例 1

- 25 在配备了搅拌器的 1 升压力反应器中投入 500 毫升去离子水、0.5 克全氟辛酸铵和 0.05 克聚氧乙烯单硬脂酸酯(POE 40)，重复在压力下通入氮气和脱气的过程，以除去溶解氧，然后以 VdF/TFE/CTFE(74/14/12，摩尔%)的单体混合物在 60℃ 加压至 10 千克力/厘米²。之后，加入 0.2 克过硫酸铵，同时连续加入 VdF/TFE/CTFE(74/14/12，摩尔%)单体混合物，加入方法为使反应器内的压力保持恒定在 10 千克力/厘米²，反应进行 30 小时。然后，反应器回到常温和常压，获得共聚物含水分散体。该分散体称作“共聚物含水分散体 S”。
- 30

合成例 2

在配备有搅拌器、冷凝器和温度计的 200 毫升四口烧瓶中投入 100 克合成例 1 中获得的“共聚物含水分散体 S”，在其中加入相当于固体含量的 1.0 % 的烷基烯丙基磺基琥珀酸碱金属盐(Eleminol JS2; Sanyo Chemical Industries 产品)。在水浴中，搅拌下加热烧瓶中的物料，当反应器温度到达 80 ℃时，耗时 1 小时滴加由 0.5 % 的烷基烯丙基磺基琥珀酸碱金属盐水溶液来乳化包括 13.0 克甲基丙烯酸甲酯(MMA)、3.5 克丙烯酸丁酯(BA)和 2.2 克聚氧乙烯甲基丙烯酸酯(POEMA；商标 M90G，新中村化学工业公司产品)的单体混合物制得的乳液。紧随其后，加入 1 毫升 2 % 过硫酸铵水溶液开始反应。引发反应后 3 小时，反应器温度升高至 85 ℃，保持该温度 1 小时，然后冷却反应混合物，用氨水调节 pH 至 7，用 300 目金属丝网过滤器过滤，得到蓝白色含氟种子聚合物的含水分散体。该分散体称作“乳液 S”。

合成例 3

15 搅拌下在乙酸丁酯中溶解通过干燥和洗涤从合成例 1 获得的“共聚物含水分散体 S”获取的氟树脂以及数均分子量为 15,000 的甲基丙烯酸甲酯的均聚物，固体重量比为 70:30，得到氟树脂 - 丙烯酸酯类树脂混合物。该混合物用于实施例中，标为“A”。

合成例 4

20 在合成例 2 获得的“乳液 S”中加入 5 % (重量)的己二酸二乙酯作为成膜助剂，制得树脂的含水分散体。该分散体用于实施例中，标为“B”。

合成例 5

25 在 200 毫升配备有搅拌器的不锈钢高压釜中投入 17.8 克环己基乙烯基醚(CHVE)、4.2 克聚氧乙烯烯丙基醚(POEAE；商标 PKA 5003，Nippon Fat and Oil 产品)、6.1 克乙基乙烯基醚(EVE)、66.1 克去离子水、0.3 克全氟辛酸铵(乳化剂)、0.35 克碳酸钾、0.02 克亚硫酸氢钠和 0.08 克过硫酸铵(引发剂)，用冰冷却，用氮气加压至 3.5 千克力/厘米²，随后脱气。重复两次加压和脱气过程后，再脱气至 10mmHg，除去溶解的氧，加入 27.5 克三氟氯乙烯(CTFE)，在 30 ℃反应 12 小时，获得含氟聚合物的含水分散体。在该分散体中加入固体重量的 5 % 的己二酸二乙酯作为成膜助剂，得到树脂含水分散体。该分散体用于实施例中，标为

“D”。

合成例 6

- 合成一种溶解在有机溶剂中的含羟基的氟树脂(Zeffle GK510, Daikin Industries
5 产品)与四氟乙烯和一种乙烯基单体的共聚物, 然后与固化剂(商标 Coronate HX, Nippon Polyurethane 产品)掺混, 羟基与异氰酸根基团的比值(羟基/异氰酸根)调节至 1/1。该共聚物用于实施例 6 中, 标为“C”。

合成例 7

- 10 溶解于有机溶剂的含羟基丙烯酸类树脂(Acrydic A-801, Dainippon Ink and Chemical 公司 Chemical 产品)与固化剂(商标 Coronate HX, Nippon Polyurethane 产品)掺混, 羟基与异氰酸根基团的比值(羟基/异氰酸根基团)调节至 1/1。它用于实施例 7 中, 标为“E”。尽管它不是含氟树脂, 它用于比较例, 代替含氟树脂, 因此, 为方便起见, 在表 1 和表 2 中仍称作“含氟树脂 E”。

15

合成例 8

- 在一个四口烧瓶中投入 3 重量份月桂基磺酸钠和 160 重量份去离子水, 在氮气流中温度升至 60℃, 然后加入 0.5 重量份过硫酸铵和 0.2 重量份亚硫酸氢钠, 再用 3 小时滴加 100 重量份的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸正丁酯
20 (摩尔百分数为 63/30/7)的混合物。滴加期间温度控制 60 - 70℃。

滴加完毕, 在同样的温度范围继续搅拌 2 小时, 然后冷却。用 15% 氨水调节其 pH 至 8 - 9。该产物称作“丙烯酸酯乳液”。

合成例 9

- 25 在合成例 8 获得的“丙烯酸酯乳液”中加入固体重量的 5% 的己二酸二乙酯作为成膜助剂, 得到一树脂含水分散体。该分散体用于实施例 9 中, 标为“F”。尽管它不是含氟树脂, 它用于比较例, 代替含氟树脂, 因此, 为方便起见, 在表 1 和表 2 中仍称作“含氟树脂 F”。

30 实施例和比较例

按照表 1 和表 2 中所示的各比值(固体重量份)掺混排斥剂和含氟树脂, 制得本发明的耐久性斥水剂。

使用混凝土和木材作为基材。以 5 克/米²量在每个基材的表面施用每种耐久性斥水剂，然后按照下面所述获得其气味、水接触角、水流动试验和耐酸性试验结果。之后，试样经 SWOM(sunshine weather-o-meter)试验 1500 小时，然后按照同样的方式获得水接触角和水流动试验结果。试验结果列于表 1 和表 2。

5

施用时的气味

施用后立即用嗅觉评价基材表面的气味。

○：几乎没有气味；

10 ○：有很少的气味，但不令人讨厌；

△：在通风差的地方长期吸入会使人恶心；

×：在通风差的地方短时期的吸入会使人恶心。

水接触角的测定

15 采用液滴法，使用 Kyowa Kaimen Kagaku model CA-DT 测定装置进行测定。

水流动试验

以 1000 毫升/分钟的流量使蒸馏水从 20 厘米的高度垂直滴落在每一块涂覆的试样上 1 分钟，然后试样以 45° 倾角放置 1 分钟，肉眼观察涂覆表面的外观，并

20 根据下列标准评价：

○：水向下流动；

○：水向下流动，但残留少量水滴；

○△：水形成水珠，但水珠向下滚动至较小程度；

△：水形成水珠，但水珠保持附着；

25 ×：不形成水珠，表面因润湿而变色。

耐酸性试验

涂覆的试样浸在 2 % 硫酸中 7 天。肉眼观察涂覆表面的外观变化。

106000

表 1

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
		实施例																	
基材种类		混凝土																	
排斥剂 (重量份)	TG-652	60	60	80	80	0	0	0	0	0	0	80	80	0	0	80	80	0	0
	TG-410	0	0	0	0	80	80	80	80	0	0	0	0	60	60	0	0	80	80
	TG-101	0	0	0	0	0	0	0	0	80	80	0	0	0	0	0	0	0	0
	EES	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	tightsilane	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30	30	0	0	0	0
	A	40	40	20	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	20	0	0
含氟 树脂 (重量份)	B	0	0	0	0	20	20	0	0	20	20	0	0	10	10	0	0	20	20
	C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	20	0	0	0	0	0	0
	D	0	0	0	0	0	0	20	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	E	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	施用时气味	Δ	Δ	Δ	Δ	○	○	○	○	○	○	Δ	Δ	○	○	Δ	Δ	○	○
开始	水接触角(°)	136	136	139	139	135	135	134	134	134	134	137	137	138	138	135	135	127	127
	水流动试验	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	在2%硫酸中 浸7天	无	存在	无	存在	无	存在	无	存在	无	存在	无	存在	无	存在	无	存在	无	存在
	在SWOM 中1500 小时后	127	126	134	132	130	128	126	93	128	129	132	110	134	131	112	113	112	110

工业应用

按照上述制得的本发明的耐久性斥水剂，有优良的斥水性，能长期保持其斥水性能，尤其对有多孔表面的基材，如混凝土、木材、布料等有长期优良的斥水作用。它能够保持混凝土、木材和布料的天然感觉或独特的手感。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.